

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C07F 5/04, H01G 9/022, H01M 10/36		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00495 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03908 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juni 1999 (07.06.99)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 29 030.6 30. Juni 1998 (30.06.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MET- ALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WIETELMANN, Ulrich [DE/DE]; Rodheimer Strasse 19, D-61381 Friedrichsdorf (DE). LISCHKA, Uwe [DE/DE]; Günter-Vogt-Ring 79, D-60437 Frankfurt am Main (DE). WEGNER, Marion [DE/DE]; Jugenheimer Strasse 20, D-60528 Frankfurt am Main (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AK- TIENGESELLSCHAFT; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).			
(54) Title: LITHIUM BISOXALATOBORATE, THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE AS A CONDUCTING SALT			
(54) Bezeichnung: LITHIUM-BISOXALATOBORAT, HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ALS LEITSALZ			
(57) Abstract			
The invention relates to the novel lithium bisoxalatoborate compound, and to a method for producing this compound, on the basis of a lithium compound, an oxalic acid or an oxalate, and a boron compound. The invention also relates to another production method on the basis of lithium boron hydride and oxalic acid, and to the use of lithium bisoxalatoborate as a conducting salt in lithium-ion batteries.			
(57) Zusammenfassung			
Beschrieben werden die neue Verbindung Lithium-bisoxalatoborat, ein Herstellverfahren für diese Verbindung, ausgehend von einer Lithiumverbindung, Oxalsäure oder einem Oxalat und einer Borverbindung, ein weiteres Herstellverfahren, ausgehend von Lithiumborhydrid und Oxalsäure, und die Verwendung von Lithium-bisoxalatoborat als Leitsalz in Lithiumionenbatterien.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

LITHIUM-BISOXALATOBORAT, HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ALS LEITSALZ

Gegenstand der Erfindung sind Lithium-bisoxalatoborat, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$, zwei Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung von Lithium-bisoxalatoborat als Leitsalz in Lithiumionenbatterien.

Derzeit wird in allen kommerziellen Lithiumionenbatterien als Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet. Dieses Salz besitzt die notwendigen Voraussetzungen für einen Einsatz in Hochenergiezellen, d.h., es ist in aprotischen Lösungsmitteln gut löslich, es führt zu Elektrolyten mit hohen Leitfähigkeiten, und es weist ein

hohes Maß an elektrochemischer Stabilität auf. Oxidative Zersetzung tritt erst bei Potentialen > ca. 4,5 V auf. LiPF₆ hat jedoch auch schwerwiegende Nachteile, die hauptsächlich auf seine mangelnde thermische Stabilität zurückgeführt werden. In Lösung findet eine, wenn auch geringfügige, Dissoziation in LiF und PF₅ statt, was zu einer durch die Lewissäure PF₅ verursachten kationischen Polymerisation des Lösungsmittels führen kann.

Beim Kontakt mit Feuchtigkeit wird ätzender Fluorwasserstoff freigesetzt, der zum einen wegen seiner Giftigkeit und Korrosivität die Handhabung erschwert und zum anderen zur (teilweisen) Auflösung der als Kathodenmaterial eingesetzten Übergangsmetallocide (z.B. LiMn₂O₄) führen kann. Auf diese Art wird die Zyklenstabilität des betroffenen elektrochemischen Energiespeichers in Mitleidenschaft gezogen.

Vor diesem Hintergrund gibt es intensive Bemühungen mit dem Ziel, alternative Leitsalze zu entwickeln. Als solche werden vor allem Lithiumsalze mit perfluorierten organischen Resten geprüft. Zu nennen sind insbesondere das Lithiumtrifluormethansulfonat, das Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid sowie die Lithiummethide, deren einfachster Grundkörper Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)methid ist. Auch diese Salze weisen Nachteile auf, die ihren Einsatz in kommerziellen Lithiumbatterien bisher verhinderten. Das erstgenannte Salz verleiht den mit ihm hergestellten Elektrolyten keine genügend hohe Leitfähigkeit. Die letztgenannten Salze weisen zwar eine dem LiPF₆ ebenbürtige Leitfähigkeit auf, sie sind jedoch wegen der aufwendigen Herstellverfahren kommerziell uninteressant. Zudem wirkt das Imid korrosiv auf Aluminiumbleche, die in vielen Batteriesystemen als

Stromableiter eingesetzt werden. Wegen des hohen Fluorgehalts der Verbindungen sind außerdem unter ungünstigen Bedingungen exotherme Reaktionen mit Lithium zu befürchten.

Als weitere Verbindungsklasse für die Verwendung als Leitsalz wurden Lithiumorganoborate untersucht. Wegen der geringen Oxidationsstabilität, der mit der Bildung von Triorganoboranen verbundenen sicherheitstechnischen Probleme, sowie ihres hohen Preises wurde jedoch ihre Verwendung in Lithiumionenbatterien nicht ernsthaft in Erwägung gezogen.

Einen wesentlichen Fortschritt stellen die in der DE 19633027 A1 beschriebenen Lithiumboratkomplexsalze $[(R^1O)_2B(OR^2)_2]Li$ dar. Dabei sind R^1 und R^2 gleich oder verschieden, R^1 und R^2 sind gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden, R^1 und R^2 haben jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, wobei Hal für Fluor oder Chlor steht und A Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, das wiederum ein- bis vierfach halogeniert sein kann, bedeutet.

Nachteilig bei diesen Verbindungen sind zum einen die zwar verbesserten, aber für die geforderten 3 V - Systeme keineswegs ausreichenden Stabilitäten der nichtfluoruierten Derivate. So zersetzt sich z.B. das unsubstituierte Lithium-bis[1,2-benzenediolato(2-)-O,O']borat(1-) bereits beim Überschreiten eines anodischen Potentials von 3,6 V. Dieser Wert liegt deutlich unter dem des Standardleitsalzes

LiPF₆ (ca. 4,5 V). Durch zunehmende Fluorsubstition des organischen Restes steigt die Oxidationsstabilität bis zu einem Wert von ca. 4 V für die perfluorierte Verbindung. Diese Werte liegen aber immer noch niedriger als bei dem Standardsalz LiPF₆. Die Stabilität der beschriebenen Borate nimmt allerdings aufgrund einer Deckschichtbildung beim Zyklisieren weiter zu, so daß für einige Verbindungen fast ausreichende Stabilitäten erreicht werden. Die stabilen Verbindungen weisen jedoch hohe Mclmassen auf (z.B. 378 g/mol für die perfluorierte Catecholatoverbindung). Auch sind die für die Synthese benötigten Vorstufen nicht kommerziell erhältlich, sondern müssen aufwendig hergestellt werden. Schließlich stellen Verbindungen mit CF-Bindungen ein potentielles Sicherheitsrisiko dar, weil sie thermodynamisch gegenüber metallischem Lithium nicht stabil sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und eine elektrochemisch stabile Lithiumverbindung, die eine gute Löslichkeit in den von der Batterieindustrie eingesetzten aprotischen Lösungsmitteln aufweist, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch die in Anspruch 1. angegebene Lithiumverbindung Lithium-bisoxalatoborat, Li[(C₂O₄)₂B], gelöst. Die unabhängigen Ansprüche 2 und 11 geben zwei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von Lithium-bisoxalatoborat an, die Ansprüche 3 bis 10 und 12 bis 13 bilden die Verfahren weiter und der Anspruch 14 gibt eine Verwendung der Verbindung Lithium-bisoxalatoborat an.

Lithium-bis(oxalatoborat) besitzt, obwohl es keine Fluorsubstituenten aufweist, überraschend eine exzellente Oxidationsbeständigkeit. So sind Lösungen dieses Salzes in einem Gemisch aus Ethylenkarbonat (EC) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) bis zu einer Spannung von 4,6 V stabil.

Weiterhin sind die mit dem erfindungsgemäßen Salz erzielbaren Leitfähigkeiten bemerkenswert. So weist eine 0,56 m Lösung im 1:1-Gemisch aus EC und DME bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von 10,3 mS/cm auf. Im üblichen Lösungsmittelgemisch Propylenkarbonat (PC)/DME (1:1) wurde die Leitfähigkeit von Lithium-bisoxalatoborat bei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen (Fig. 1). Den Meßergebnissen ist zu entnehmen, daß bei Konzentrationen von bis 15 Gewichts-% Leitfähigkeiten bis zu 14 mS/cm erreicht werden (vgl. Fig. 1). Diese Werte liegen in gleicher Höhe oder sogar über den mit LiPF₆ erzielbaren Leitfähigkeiten. So werden für 1 m Lösungen von LiPF₆ in Dimethylcarbonat (DMC)/EC 11,0 mS/cm erzielt.

Die Molmasse von 193,8 g/mol liegt zwar etwa 27 % über derjenigen des LiPF₆, aber deutlich unter derjenigen der in der DE 19633027 A1 beschriebenen Borate. Dies ist jedoch unproblematisch, da Elektrolyte mit Lithium-bis(oxalatoborat) auch bei niedrigeren Konzentrationen (z.B. ca. 0,5 Mol/l) ausreichend leitfähig sind.

Das Lithium-bis(oxalatoborat) ist in Wasser und in vielen polaren aprotischen Lösungsmitteln gut löslich. In Tetrahydrofuran (THF) lösen sich bei 50 °C ca. 42 Gewichts-% und bei 23 °C ca. 30 Gewichts-%. In Diethyenglykol-Dimethylether (Diglyme) sowie Mischungen aus Diglyme und

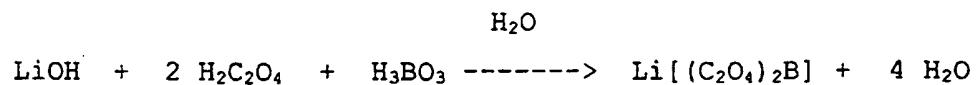
Carbonaten besitzt es eine Löslichkeit von mindestens 15 Gewichts-%.

Lithium-bis(oxalatoborat) ist zufolge Thermogravimetrie-Experimenten bis etwa 300°C völlig stabil.

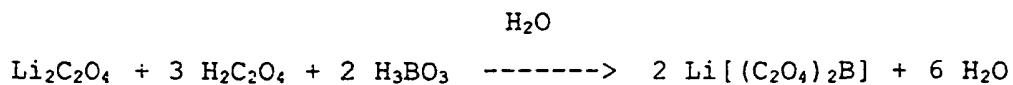
Das erfindungsgemäße Lithium-bis(oxalatoborat) kann hergestellt werden, indem eine Lithiumverbindung, wie Lithiumhydroxid (wasserfrei oder das Hydrat) oder Lithiumcarbonat oder ein Lithiumalkoxid, mit Oxalsäure oder einem Oxalat und einer Borverbindung, wie Boroxid oder Borsäure oder einem Borsäureester, umgesetzt wird.

Die Reaktion kann, muß aber nicht zwingend, in einem Lösungsmittel durchgeführt werden.

Vorzugsweise werden Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat mit einer stöchiometrischen Menge Oxalsäure und einer stöchiometrischen Menge Borsäure oder Boroxid in Wasser umgesetzt, z.B.:



Bevorzugt ist auch die Reaktion von Lithiumoxalat mit Oxalsäure und Borsäure oder Boroxid in Wasser, z.B.:



Die Zugabereihenfolge der Komponenten spielt keine bedeutende Rolle. Bevorzugt wird Oxalsäure in wässriger Lösung vorgelegt und die berechnete Menge Lithiumbase

zugegeben, oder Lithiumoxalat wird mit der 3 fachen molaren Menge Oxalsäure gemischt. Zu dieser teilneutralisierten Oxalsäurelösung wird anschließend die berechnete Menge Borsäure oder Boroxid zugegeben.

Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich zwischen 0 und 100°C.

Nach Dosierungsende wird einige Zeit auf 50 bis 100°C erwärmt und dann das Wasser abdestilliert. Wenn die Kristallisation einsetzt, wird der Druck langsam erniedrigt. Die Endtrocknung erfolgt unter Rühren bei ca. 50 bis 150°C und < ca. 1 mbar.

Je nach gewähltem Trocknungsaggregat wird ein teils klumpiges, gekörntes oder feinkristallines Festprodukt erhalten.

Bei einer Variante des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens wird nicht notwendigerweise Wasser als Lösungsmittel zugegeben. Wasser entsteht jedoch als Reaktionsnebenprodukt in unterschiedlichen Mengen. Nach dieser Verfahrensvariante ist vorgesehen, die Ausgangsstoffe in einem organischen Lösungsmittel zu suspendieren und das bei der Bildungsreaktion freigesetzte Wasser durch Azeotropdestillation zu entfernen. Geeignet für diese Vorgehensweise sind alle Lösungsmittel, die mit Wasser nicht oder begrenzt mischbar sind, die ein Wasser/Lösungsmittelazeotrop bilden und die eine so hohe Flüchtigkeit aufweisen, daß eine anschließende Produkttrocknung möglich ist. Die Reaktion setzt je nach gewählten Temperatur- und Rührbedingungen spontan ein oder wird durch Zugabe kleiner Wassermengen initiiert. Die

Reaktionstemperatur der exothermen Reaktion liegt zwischen 0 und 150°C. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bis zur Siedetemperatur erhitzt, wobei das Kristall- und Reaktionswasser durch Azeotropdestillation entfernt wird. Besonders geeignet für die Reaktionsführung und die azeotrope Entwässerung sind Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylool und Ethylbenzol. So wird z. B. bei Verwendung von Toluol innerhalb einer Reaktionszeit von ca. 2 bis 4 Stunden die berechnete Wassermenge abgeschieden.

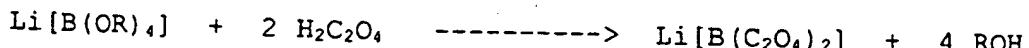
Das erfindungsgemäße Produkt scheidet sich in feinkristalliner, fließfähiger Form völlig wasserfrei und in guter Reinheit ab. Es wird durch Filtration vom Reaktionslösungsmittel abgetrennt, mit einem aprotischen Lösungsmittel (z. B. Toluol oder flüchtigere Kohlenwasserstoffe, wie Hexan oder Pentan) gewaschen und im Vakuum und/oder bei höheren Temperaturen (50 bis 150°C) getrocknet.

Beschränkt geeignet sind auch nicht wassermischbare Ether, wie z. B. 2-Methyltetrahydrofuran. In etherischen Lösungsmitteln bildet sich das Lithium-bisoxalatoborat aber nur in verunreinigter Form, d.h., es muß anschließend durch fraktionierte Kristallisation relativ aufwendig gereinigt werden.

Nach einer weiteren Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das erfindungsgemäße Produkt auch ausgehend von Lithiumalkoxiden LiOR und Borsäureestern B(OR)_3 (mit R = Methyl, Ethyl) erhalten werden. Dazu wird ein Lithiumalkoxid mit einem Borsäureester gemischt, wobei sich vermutlich das entsprechende Lithiumtetraalkoxyborat $\text{Li}[\text{B(OR)}_4]$ bildet. Diese Reaktion benötigt nicht

notwendigerweise ein Lösungsmittel, kann aber in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit Oxalsäure umgesetzt und die freigesetzte Alkoholkomponente wird destillativ entfernt. Sinnvollerweise nimmt man für diese Variante solche Borsäureester, die möglichst flüchtige Alkohole freisetzen, d.h. die Methyl- oder Ethylverbindung:

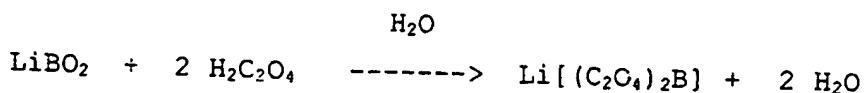
Lösungsmittel



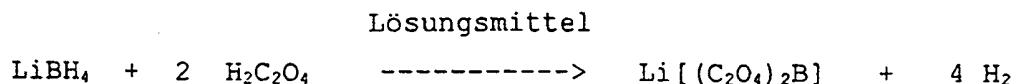
R = Methyl, Ethyl

Als Lösungsmittel kann der Alkohol selbst (also Methanol oder Ethanol) oder ein aprotisches Solvenz, wie Acetonitril, Verwendung finden. Die Reaktionstemperatur beträgt bei dieser Verfahrensvariante 0 bis 100°C, am sinnvollsten ist der Bereich zwischen etwa 20 und 70°C. Bei der Verwendung von Acetonitril fällt das erfindungsgemäße Produkt nach Abdestillieren des freigesetzten Alkohols bei Normal- oder verminderter Druck beim Abkühlen in Form farbloser Kristalle an, die abfiltriert und durch Waschen mit Acetonitril oder einem anderen flüchtigen, aprotischen Lösungsmittel (z. B. Hexan, Pentan, Diethylether) gereinigt werden können.

Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante kann LiBO₂ zugleich als Lithium- und als Borverbindung zusammen mit Oxalsäure zum gewünschten Produkt umgesetzt werden:



Gemäß einem weiteren erfindungsgemäßen Herstellverfahren lässt sich Lithium-bis(oxalatoborat) auch in aprotischen Medien direkt in völlig wasserfreier Form darstellen. Dazu setzt man Lithiumborhydrid in einem Lösungsmittel gemäß folgender Reaktionsgleichung mit zwei Äquivalenten wasserfreier Oxalsäure um:



Die Reaktion wird vorteilhaft in einem Lösungsmittel durchgeführt, in welchem LiBH_4 eine gewisse Löslichkeit aufweist, z.B. in Ethern, wie Tetrahydrofuran (THF). Besonders vorteilhaft werden auch solche Lösungsmittel eingesetzt, die von der Batterieindustrie üblicherweise für die Herstellung von Elektrolyten verwendet werden. Besonders sind Polyether, wie 1,2-Dimethoxyethan, geeignet. Die Reaktionstemperatur ist nicht von entscheidender Bedeutung. Nach unten hin wird sie durch die mit sinkender Temperatur steigende Viskosität begrenzt. Auf der anderen Seite sollte sie nicht zu hoch steigen, um einen prinzipiell möglichen reduktiven Angriff des Hydrids auf die Oxalsäure bzw. das Lithium-bis(oxalatoborat) zu vermeiden. Im allgemeinen ist der Temperaturbereich zwischen -20 und 50°C optimal geeignet. Der Reaktionsverlauf kann durch Beobachtung der Gasentwicklung einfach verfolgt werden.

In den folgenden Beispielen wird der Gegenstand der Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1: Synthese von $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$ aus Lithiumhydroxid, Oxalsäure und Borsäure in Wasser mit anschließender Totaleindampfung

In 1500 g destilliertem Wasser wurden 252,14 g (2,00 mol) Oxalsäure-Dihydrat und 23,94 g (1,00 mol) calciniertes LiOH gelöst. Durch die Neutralisationswärme stieg die Temperatur auf ca. 30°C, und es bildete sich eine klare Lösung. Innerhalb 15 Minuten wurde dann eine Lösung von 61,83 g (1 mol) Borsäure in 1300 g Wasser zudosiert (keine sichtbare Exothermie). Die Lösung wurde daraufhin bei Normaldruck destillativ aufkonzentriert. Innerhalb ca. 3 Stunden wurden 2165 g Wasser abdestilliert. Die Sumpftemperatur stieg dabei bis auf 104,2°C; aus der farblosen Lösung fielen Kristalle aus. Es wurden noch weitere 450 g Wasser abdestilliert und die zurückbleibende Suspension (411 g) in eine Porzellanschale gegeben und zur vollständigen Eindampfung in einen Vakuumtrockenschrank gestellt. Nach 24-stündiger Vakuumtrocknung bei 100°C wurden 184,8 g (95 % Ausbeute) eines farblosen Granulates erhalten.

Analyse:

	gefunden		Theorie	
	%	Mol, normiert auf B = 1	%	Mol, normiert auf B = 1
Li	3,68	1,06	3,58	1
B	5,4	1,00	5,58	1
C_2O_4	85,6	1,95	90,8	2

NMR-Daten: $\delta^{11}\text{B}$ (THF/ C_6D_6): 7,70 ppm $\hbar \nu = 28 \text{ Hz}$
 $\delta^{13}\text{C}$ (THF/ C_6D_6): 159,1 ppm

Beispiel 2: Synthese von $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$ aus Lithiumcarbonat, Oxalsäure und Borsäure in Toluol mit anschließender azeotroper Wasserabscheidung

In einen 2 l-Vierhalskolben mit Thermometer, Teflonflügelührer und Wasserabscheider wurden 126,07 g Oxalsäure-Dihydrat (1,00 mol) und 30,98 g (0,500 mol) 99,8 %ige Borsäure in 600 ml Toluol suspendiert. Nach Aufheizung auf 60°C wurden zunächst etwa 5 g Li_2CO_3 über eine Feststoffdosierbirne zugegeben. Innerhalb einer halben Stunde war keine signifikante Gasentwicklung festzustellen. Daraufhin wurden 3,63 g H_2O mit einer Spritze zugegeben. Nunmehr sprang die Reaktion unter starker Gasentwicklung (2 l in 5 min) sofort an. Innerhalb von 5 min wurde die restliche Li_2CO_3 -Menge (insgesamt 18,50 g \approx 0,250 mol) zugegeben. Es entwickelten sich dabei 6,19 l Gas (\approx 251 mmol, 100 %). Das Reaktionsgemisch wurde dann zum Siedepunkt erhitzt und 4 Stunden refluxiert. Bereits nach 20 min hatten sich 57,3 g Wasser (\approx 81 % der theoretisch zu erwartenden Menge) abgeschieden. Da der Feststoff stark verbackte, wurde kurz abgekühlt und die Reaktionsmasse mit einem Spatel von der Kolbenwandung abgekratzt. Nach 4-stündigem Refluxieren schied sich kein Wasser mehr ab (insgesamt 72,0 g \approx 101 % der theoretisch zu erwartenden Menge); die gelbliche Suspension wurde abgekühlt und über eine Glasfritte filtriert. Der cremefarbene, feinkristalline Niederschlag wurde zweimal mit Hexan gewaschen und zunächst bei Raumtemperatur zur Gewichtskonstanz getrocknet (97,4 g \approx 100,5 % der theoretischen Ausbeute). Durch 4-stündiges Vakuumtrocknen bei 90°C wurden 0,2 g Restfeuchte entfernt.

Analyse:

NMR-Daten: $\delta^{11}\text{B}$ (THF / C_6D_6): 7,70 ppm

Beispiel 3: Synthese von $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$ aus Lithiumhydroxid, Oxalsäure und Boroxid in Toluol mit anschließender azeotroper Wasserabscheidung

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Wasserabscheider und Thermometer wurden 8,70 g (125 mmol) B_2O_3 (getrocknet bei 300°C in einer Trockenpistole) und 63,04 g (500 mmol) Oxalsäure-Dihydrat in 300 ml Toluol suspendiert. Bei der Zugabe von 10,37 g (250 mmol) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ stieg die Temperatur spontan auf 39°C. Die azeotrope Wasserabscheidung begann sofort nach Erreichen des Siedepunktes und lieferte binnen 160 Minuten 30,2 g Wasser ($\approx 96\%$ der theoretisch zu erwartenden Menge). Da das Reaktionsprodukt an der Kolbenwandung haftete, wurde zweimal etwas abgekühlt und das Produkt mit einem Spatel abgekratzt.

Ausbeute: 49,9 g beiges Pulver $\approx 103\%$ der theoretischen Ausbeute

Beispiel 4: Synthese von $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$ aus Lithiumcarbonat, Oxalsäure und Borsäure in 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) mit anschließender azeotroper Wasserabscheidung

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 2 wurden 252,14 g Oxalsäure-Dihydrat (2,00 mol) und 61,83 g Borsäure (1,00 mol) in ca. 0,8 l 2-MeTHF suspendiert und auf 40 °C

erwärmte. Dann wurden 36,95 g (0,50 mol) Li_2CO_3 portionsweise zugegeben. Zur Reaktionbeschleunigung wurden 2 x 1,5 ml Wasser zugespritzt. Die Gasentwicklung erfolgte relativ gleichmäßig und ergab innerhalb 1 Stunde etwa 255 mmol. Daraufhin wurde 13 Stunden refluxiert. Nach 5 Stunden war die theoretisch erwartete Gasmenge entwichen; die Lösung färbte sich intensiv gelb und es schieden sich im Wasserabscheider insgesamt 120,6 g 2-MeTHF-gesättigtes Wasser ab (\approx 114,2 g reines Wasser \approx 83 % der theoretisch zu erwartenden Menge). Nach 14-stündiger Reaktionszeit wurde die gelbe Suspension abgekühlt und über eine G3-Fritte filtriert.

Analyse des Filtrats:

Filtrat: 1221 g, intensiv gelb

NMR-Daten:	$\delta^{11}\text{B}$ (2-MeTHF/THF): 20,4 ppm $\text{h}_{1/2} = 205$ Hz	24 %
	7,66 ppm $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$	65 %
	5,25 ppm $\text{h}_{1/2} = 72$ Hz	11 %

Anschließend wurde das Produkt vom Lösungsmittel befreit und aus THF/Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 83,3 g \approx 43 % der theoretischen Ausbeute

Analyse des Produkts: Das in THF gelöste Kristallisat zeigt nur noch das ^{11}B -NMR-Signal bei 7,7 ppm.

Beispiel 5: Synthese von $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$ aus Lithiummethoxid, Oxalsäure und Trimethylborat in Methanol

In 119 g Methanol wurden 4,97 g (131 mmol) Lithiummethoxid gelöst und bei 30°C innerhalb 10 min mit einer Lösung von 13,51 g (130 mmol) Trimethylborat in 30 g Methanol versetzt. Die Innentemperatur stieg dabei auf 37 °C; die Reaktionslösung war klar und farblos. Zu dieser Lösung wurden auf einmal 23,40 g (260 mmol) wasserfreie Oxalsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin kurzzeitig (ca. 10 sec) quarkartig, um sich dann in eine wenig viskose, milchartige Suspension zu verwandeln. Es war keine Exothermie festzustellen. Das Reaktionsgemisch wurde 45 min am Rückfluß gekocht (66,6°C) und nach dem Abkühlen von einem äußerst feinverteilten weißen Feststoff dekantiert (der Feststoff ließ sich mit einer G 3-Glasfritte nicht abtrennen). Die Totaleindampfung der klaren dekantierten Lösung am Rotationsverdampfer ergab 23,71 g eines schmierigen Feststoffes. Bei Berücksichtigung der Dekantationsverluste entspricht dies 25,4 g ≈ 101 % der theoretischen Ausbeute. Im Rotationsverdampfer wurden kleine Mengen eines farblosen Sublimats beobachtet, die kein ^{11}B -NMR-Signal gaben und sich in Wasser mit saurer Reaktion lösten, was auf Oxalsäure hindeutet. Der weiße Trocknungsrückstand war in THF nicht vollständig löslich; der THF-lösliche Anteil zeigte aber nur ein ^{11}B -NMR-Signal bei 7,7 ppm, das vom $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$ herrührt. Der Rückstand wurde mit der etwa 6-fachen Menge THF digeriert, filtriert und eingedampft. Beim Eindampfen bildete sich ein schmieriges Produkt, das sich zunehmend dunkel verfärbte. Nach Abtrennung des Lösungsmittels begann ein farbloser Feststoff herauszusublimieren.

Ausbeute (teils ölig): 16,8 g (\approx 67 % Rohprodukt)

Das Rohprodukt wurde anschließend durch Umkristallisation aus THF/Diethylether gereinigt.

Ausbeute: 10,2 g \approx 40 % der theoretischen Ausbeute

Beispiel 6: Synthese von Li[(C₂O₄)₂B] aus LiBH₄ und Oxalsäure in THF

In einem 0,5 l-Doppelmantelreaktor wurden 68,06 g (0,756 mol) bei 120°C während 2 Stunden getrocknete Oxalsäure in 120 g THF gelöst und auf -5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 8,10 g LiBH₄ (0,372 mol) in 49,2 g THF binnen 70 min dosiert. Dabei entwickelten sich 22,6 l Gas (0,93 mol \approx 63 % der theoretisch zu erwartenden Menge). Es wurde dann schnell bis zum Siedepunkt erwärmt. Dabei entwichen noch weitere ca. 8 l Gas. Nach 45 min Kochen am Rückfluß (66 °C) wurde auf 24°C abgekühlt, eine Probe entnommen und 3,3 g LiH zugegeben. Es entwickelten sich 2,81 l Gas (\approx 116 mmol). Die Suspension wurde filtriert, wobei 300,3 g klares Filtrat anfielen. Das Filtrat wurde dann am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz eingedampft. Es wurden 47,6 g (66 % der theoretischen Ausbeute) eines weißen Pulvers erhalten, welches zwecks Reinigung noch umkristallisiert werden muß.

Analyse:

NMR-Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ (Probe vor LiH-Zugabe): 9,7 ppm (32 %); 7,7 ppm (68 %)

$\delta^{11}\text{B}$ (Filtrat vor Eindampfung): 9,7 ppm (7 %); 7,7 ppm (88 %); 5,2 ppm (5 %)

Patentansprüche

1. Lithium-bisoxalatoborat, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$
2. Verfahren zur Herstellung von Lithium-bisoxalatoborat, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lithiumverbindung mit Oxalsäure oder einem Oxalat und mit einer Borverbindung umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lithiumverbindung LiOH oder $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ oder Li_2CO_3 oder Lithiumoxalat oder LiOR (mit R = Methyl, Ethyl) ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Borverbindung Boroxid B_2O_3 oder Borsäure H_3BO_3 oder ein Borsäureester $\text{B}(\text{OR})_3$ (mit R = Methyl, Ethyl) ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lithium- und Borverbindung LiBO_2 verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Wasser oder ein Alkohol mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein mit Wasser nicht oder begrenzt mischbares organisches Lösungsmittel, das

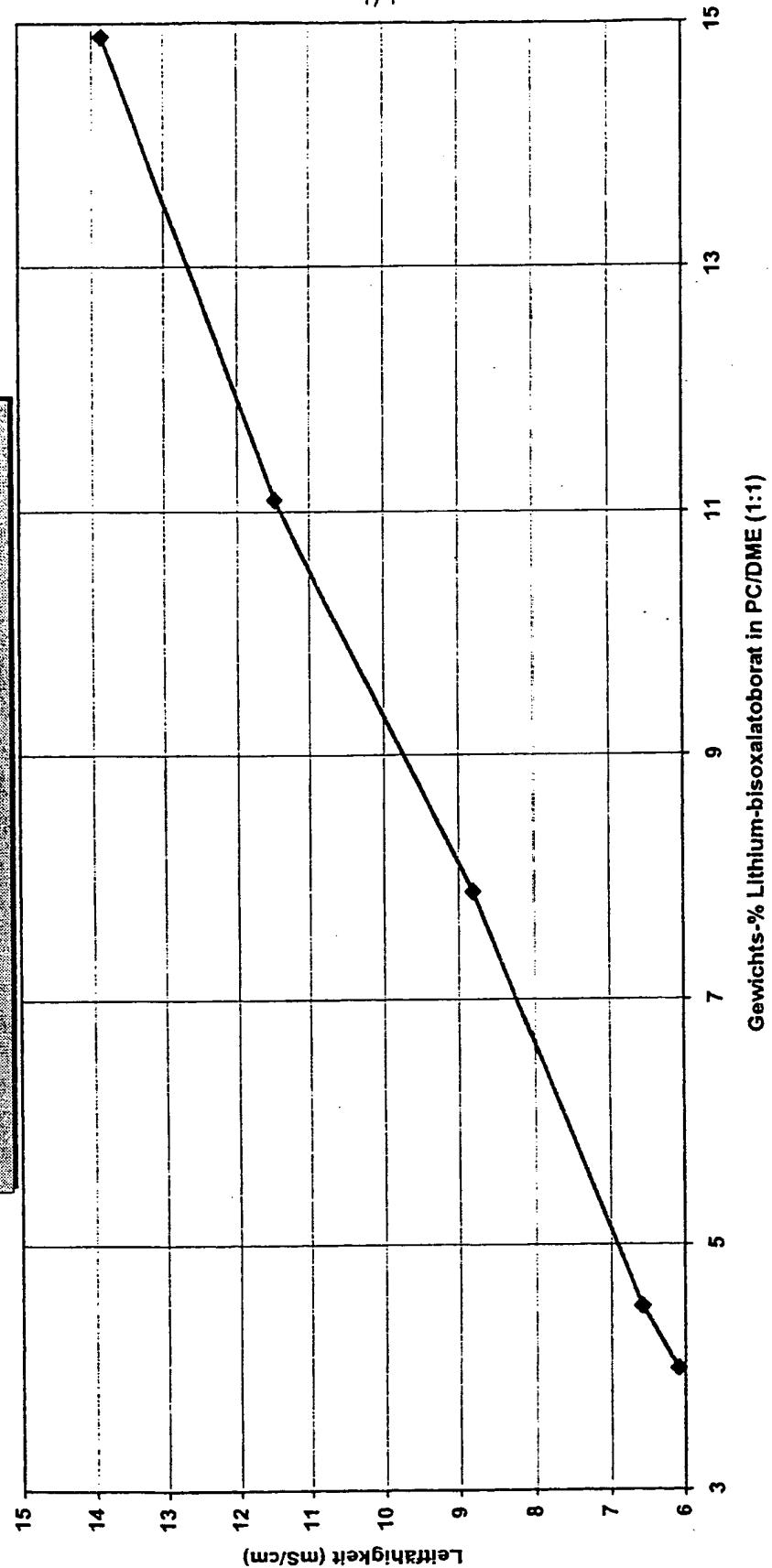
mit Wasser ein Azeotrop bildet, ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat oder Lithiumoxalat mit Oxalsäure und Borsäure oder Boroxid im Verhältnis $\text{Li}^+ : \text{Oxalat} : \text{B}^{3+} = 1:2:1$ und in Gegenwart von Wasser umgesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5 und 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat oder Lithiumoxalat mit Oxalsäure und Borsäure oder Boroxid im Verhältnis $\text{Li}^+ : \text{Oxalat} : \text{B}^{3+} = 1:2:1$ umgesetzt wird, dem wasserhaltigen Reaktionsgemisch ein organisches Lösungsmittel, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, zugesetzt wird und das Wasser azeotrop entfernt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel, welches mit Wasser ein Azeotrop bildet, Benzol, Toluol, Xylol oder Ethylbenzol ist.
11. Verfahren zur Herstellung von Lithium-bisoxalatoborat, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$, dadurch gekennzeichnet, daß LiBH_4 mit Oxalsäure in einem aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das aprotische Lösungsmittel ein Ether oder ein Polyether ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Ether Tetrahydrofuran (THF) oder der Polyether

1,2-Dimethoxyethan ist.

14. Verwendung von Lithium-bisoxalatoborat, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$,
als Leitsalz in Lithiumionenbatterien.

Fig.1: Leitfähigkeit von Lithium-bisoxalatoborat in Propylenkarbonat/1,2-Dimethoxyethan (1:1)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/EP 99/03908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F5/04 H01G9/022 H01M10/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07F H01G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 33 027 A (MERCK PATENT GMBH) 19 February 1998 (1998-02-19) cited in the application the whole document -----	1,14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 16 August 1999		Date of mailing of the International search report 27/08/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **nationalen** Aktenzeichen

PCT/EP 99/03908

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F5/04 H01G9/022 H01M10/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 C07F H01G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 33 027 A (MERCK PATENT GMBH) 19. Februar 1998 (1998-02-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht konsolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. August 1999

27/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03908

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19633027 A	19-02-1998	AU	4011897 A	06-03-1998
		WO	9807729 A	26-02-1998
		EP	0922049 A	16-06-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)